

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 59/02

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Deutsches Patentamt

DE 28 23 682 A 1

11

# Offenlegungsschrift 28 23 682

21

Aktenzeichen:

P 28 23 682.0

22

Anmeldetag:

31. 5. 78

43

Offenlegungstag:

6. 12. 79

30

Unionspriorität:

22 23 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten

61

Zusatz zu:

P 28 05 853.9

71

Anmelder:

Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen

72

Erfinder:

Goeke, Ulrich, 4670 Lünen; Richter, Michael, Dr., 4750 Unna

DE 28 23 682 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten unter Formgebung durch Umsetzen von Epoxidverbindungen, die im Molekül im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe aufweisen, mit Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen, gegebenenfalls unter Mitverwendung üblicher Lösungsmittel, Pigmente, Füll-, Hilfs- und Modifizierungsmitteln, worin als Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen Substitutionsprodukte verwendet werden, die hergestellt werden durch Umsetzung von
- A) Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen und
- B) Mannichbasen, hergestellt durch Umsetzung von
- b 1) Formaldehyd und
- b 2) Mono- und/oder Polyphenolen und
- b 3) sekundären Aminen.
- unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundärem Amin gemäß Hauptpatent ..... (Patentanmeldung P 28 05 853.9), dadurch gekennzeichnet, daß anstelle der Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen gemäß A) Polyamine mit den Mannichbasen gemäß B) umgesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamine gemäß A) Kondensationsprodukte sind aus
- a 1) Polyäthylenpolyaminen, wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin und/oder

- a 2) Polypropylenpolyaminen, sowie die durch Cyanäthyl-  
lierung von Polyaminen, insbesondere des Äthylen-  
diamins, und anschließende Hydrierung erhaltenen  
Polyamine und/oder
- a 3) aliphatischen Polyaminen, wie Diaminoäthan, Diamino-  
propan, Neopentandiamin, Diaminobutan, Diaminohexan,  
3,3,5(3,5,5)-Trimethyl-1,6-diaminohexan, und/oder
- a 4) cycloaliphatischen Polyaminen, wie 1-Amino-3-amino-  
methyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin),  
1,4-Diaminocyclohexan und/oder
- a 5) heterocyclische Polyamine wie N-Aminoäthyl-piperazin  
und/oder
- a 6) Polyätheraminen, wie 1,12-Diamino-4,8-dioxadodecan  
und/oder
- a 7) aromatischen Aminen

mit Mannichbasen aus

- b 1) Formaldehyd
  - b 2) Phenolen und
  - b 3) sekundären Aminen.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
die Mannichbasen B) Kondensationsprodukte sind aus
- b 1) Formaldehyd und
  - b 2) Phenol oder 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan-2,2 und
  - b 3) Dimethylamin

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte aus A) und B) noch mindestens eine tertiäre Amingruppe enthalten.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln übliche aminische Härtungsmittel mitverwendet werden.
6. Härtungsmittel für das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, bestehend aus Umsetzungsprodukten aus A) und B) unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundären Aminen.
7. Härtungsmittel gemäß Anspruch 5, wobei A) die im Anspruch 2 und B) die im Anspruch 3 angegebenen näheren Bedeutungen haben.
8. Härtungsmittel gemäß den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte aus A) und B) noch mindestens eine tertiäre Amingruppe enthalten.
9. Härtungsmittel gemäß Anspruch 5, bestehend aus Mischungen aus Härtungsmitteln gemäß den Ansprüchen 6 bis 8 und üblichen aminischen Härtungsmitteln.

Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten

In dem Hauptpatent ..... (Patentanmeldung P 28 05 853.9) wird ein Verfahren zur Herstellung von Epoxidpolyaddukten durch Umsetzen von Epoxidverbindungen mit Aminoamidverbindungen beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Aminoamidverbindungen Substitutionsprodukte verwendet werden, die durch Umsetzung von Aminoamidverbindungen und Mannichbasen hergestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten unter Mitverwendung von modifizierten beschleunigten Aminen als Härtungsmittel.

Als Härter für Epoxidharze werden neben üblichen Aminen für lösungsmittelfreie Anstriche, Verklebungen und Vergußmassen beschleunigte Aminverbindungen eingesetzt, die durch Umsetzung von Polyaminen mit Phenol und Aldehyden erhalten werden. Der Vorteil dieser sogenannten Mannichbasen gegenüber reinen Aminen und Aminaddukten liegt in der größeren Härtungsgeschwindigkeit, die eine Härtung bei Temperaturen  $< 5^{\circ}$  möglich macht.

Zur Herstellung der Tieftemperaturhärter setzt man üblicherweise Phenol oder andere aromatische Hydroxylverbindungen, Polyamin und Formaldehyd unter Wasserabspaltung um. Die Reaktion verläuft wenig selektiv. Abhängig von dem gewählten Molverhältnis der Komponenten liegen in diesen handelsüblichen Härtern noch 15 bis 30 % unumgesetztes Phenol vor. Dieses freie Phenol wird bei der Amin-Epoxid-Reaktion nicht in das Netzwerk eingebaut und liegt als extrahierbarer Anteil vor. Nach der Arbeitsstoffverordnung müssen Produkte, die mehr als 5 % Phenol enthalten, als giftig deklariert werden.

31.05.78

SCHERING AG

- 5 -

2823682

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu überwinden und Aminhärter zu finden, welche die klebfreie Aushärtung von Glycidylverbindungen bei tiefen Temperaturen und hohen Luftfeuchten, beispielsweise ca. 5 °/95 % Luftfeuchte, aber auch bei Temperaturen um den Gefrierpunkt oder darunter ermöglichen und die kein freies Phenol enthalten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten das durch die Ansprüche gekennzeichnete Verfahren und die erfindungsgemäßen Härtungsmittel anwendet. Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel sind Umsetzungsprodukte von Mannichbasen aus Phenol, sekundärem Amin und Formaldehyd und Polyaminen unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundärem Amin.

- 6 -

909849/0168

Als Phenole können eingesetzt werden Monophenole wie Phenol, ortho,-metha,-para-Kresol, die isomeren Xylenole, para-tertiär-Butyl-Phenol, para-Nonylphenol,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol sowie Di- und Polyphenole wie Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dioxydiphenyl, 4,4'-Dioxydiphenyläther, 4,4'-Dioxydiphenylsulfon, 4,4'-Dioxydiphenylmethan, Bisphenol A, sowie die als Novolake bezeichneten Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd.

Als sekundäre Amine können eingesetzt werden: Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Piperidin, Pyrrolidin, Morpholin und Methylpiperazin.

Eine umfassende Aufzählung der einsetzbaren Phenole und Amine findet sich in M. Tramontini, Syntheses 1973, S. 703. Bezüglich Herstellung der Mannichbasen wird ebenfalls auf diese Literaturstelle verwiesen.

Die Molmengen Formaldehyd und Amin pro Mol Phenol richten sich nach der Anzahl der substitutionsfähigen Gruppen: Im Phenol sind es 3, im Bisphenol A 4, im para-tertiär-Butyl-Phenol 2.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Mannichbasen sind die Reaktionsprodukte aus Phenol oder Bisphenol A, Formaldehyd und Dimethylamin mit 1 bis 4 tertiären Amingruppen.

Werden als Phenolkomponente Novolake eingesetzt, werden Mannichbasen mit bis zu 10 und mehr sekundären Amingruppen erhalten.

Bei der Umsetzung der Mannichbasen mit Polyaminen können alle tertiären Aminogruppen der Mannichbase ausgetauscht werden. Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Härtungsmittel enthalten jedoch noch mindestens eine tertiäre Aminogruppe im Molekül.

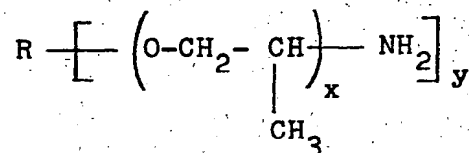
Die Aminaustauschreaktion erfolgt, wenn Mannichbase und Polyamin, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Lösungsmitteln, unter Rühren auf Temperaturen von  $>100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $130^{\circ}$  bis  $180^{\circ}\text{C}$ , erhitzt werden. Das innerhalb von 0,5 bis 6 Stunden freiwerdende sekundäre Amin wird in eine gekühlte Vorlage destilliert. Nach gaschromatischer Analyse ist das abdestillierte Amin so rein, daß es ohne weitere Aufbereitung wieder zur Herstellung der Ausgangsmannichbase eingesetzt werden kann.

Als erfindungsgemäß zum Aminaustausch mit den Mannichbasen verwendete Aminkomponenten werden Polyamine wie

- a1) Polyäthylenpolyamine, wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin (z. B. DE-OS 1 543 754) oder
- a2) Polypropylenpolyamin, sowie die durch Cyanäthylierung von Polyaminen, insbesondere des Äthylendiamins und anschließende Hydrierung erhaltenen Polyamine (Firmenprospekt der BASF AG, 1976) oder



- a 3) aliphatische Polyamine, wie Diaminoäthan, Diamino-  
propan, Neopentandiamin, Diaminobutan, Diaminohexan,  
3,3,5(3,5,5)-Trimethyl-1,6-diaminohexan und/oder
- a 4) cycloaliphatische Polyamine, wie 1-Amino-3-aminomethyl-  
3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin),  
1,4-Diaminocyclohexan ( z. B. DE-AS 1 694 958) und/oder
- a 5) heterocyclische Polyamine wie N-Aminoäthyl-piperazin und/oder
- a 6) Polyätheramine, wie 1,12-Diamino-4,8-dioxadodecan und/oder  
Polyätherpolyamine der allgemeinen Formel



in welcher  $x > 2$ , insbesondere  $2 - 20$ ,  $y = 2, 3, 4$  und R ein  
Kohlenwasserstoffrest mit einer Wertigkeit entsprechend  
 $y$  ist und/oder

a 7) aromatische Amine

oder

Mischungen von zwei oder mehreren der unter a 1) bis a 6)  
genannten Amine eingesetzt. Erfindungsgemäß bevorzugt werden  
die unter a 1) und a 2) genannten Polyamine eingesetzt.

Als mitzuverwendende Härtungsmittel sind Aminoamide bzw.  
imidazolingruppenhaltigen Aminoamide sowie deren Addukte mit  
Glycidylverbindungen, wie sie beispielsweise aus der  
DE-AS 1 494 524, der DE-AS 1 520 918 sowie der US-PS 2 970 971  
bekannt sind, sowie die Härtungsmittel gemäß Haupt-  
patent ..... (Patentanmeldung P 28 05 853.9) sowie bekannte  
Amine bzw. Aminaddukte geeignet.

31.05.78

SCHERING AG

- 9 -

2823682

Das sekundäre Amin muß so ausgewählt werden, daß zum eingesetzten Polyamin eine ausreichende Differenz der Siedepunkte besteht. Falls die Reaktionstemperatur über der Siedetemperatur des Polyamins liegt, muß das Reaktionsgefäß einen ausreichend wirkungsvollen Fraktionieraufsatz tragen, um Verluste an Polyamin zu vermeiden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Härter können mit besonderem Vorteil eingesetzt werden, wenn bei tiefen Temperaturen und großer relativer Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden muß. Dies ist vor allem bei Außenanwendungen im Beschichtungs-, Anstrichs- und Bausektor der Fall.

Die bisher bekannten Tieftemperaturhärter aus Phenol, Polyamin und Aldehyd haben den Nachteil, daß sie im Gemisch mit üblichen Epoxidharzen auf Bisphenol-A-Basis sehr kurze Verarbeitungszeiten aufweisen. Dadurch werden die Applikationsmöglichkeiten bei der Herstellung lösungsmittelfreier Anstriche eingeschränkt. Eine einkomponentige Auftragung von Hand mit Pinsel oder Rolle ist erschwert. Ein überraschender Vorteil der erfindungsgemäßen Härter besteht darin, daß sie bei vergleichbarer Härtungsgeschwindigkeit wie konventionelle Mannichbasen eine deutlich längere Verarbeitungszeit besitzen. Damit sind die Verarbeitungsmöglichkeiten im Anstrichsektor erheblich verbessert.

Ein weiterer Vorteil liegt in der Phenolfreiheit der erfindungsgemäßen Härter. Unter toxikologischen Gesichtspunkten ist dieser Vorteil bei der Giftigkeit des Phenols besonders hoch zu bewerten.

- 10 -

909849/0168

Es werden nicht nur die Handhabbarkeit und Transport ungefährlicher. Aus Duromeren, die mit konventionellen, phenolhaltigen Tieftemperaturhärtern hergestellt werden, läßt sich mit Wasser abhängig von dieser Temperatur und Einwirkungs-dauer eine mehr oder weniger große Menge Phenol extrahieren. Der Einsatz solcher Produkte im Trinkwasser- oder Lebensmittel-sektor ist damit nicht angezeigt. Die erfindungsgemäßen Produkte sind außer in den im folgenden genannten Einsatz-sektoren gerade im Trinkwasser- und Lebensmittel-sektor mit Vorteil einzusetzen.

Weitere Anwendungsgebiete, auf denen die erfindungsgemäßen Härter zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten mit Vorteil eingesetzt werden können, liegen im Gießharzsektor, im Klebemittel-sektor sowie in der Herstellung von Laminaten.

Zur Herstellung der Polyaddukte werden die erfindungsgemäßen Härtungsmittel mit handelsüblichen Glycidylverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül, die sich von ein- und mehrwertigen, ein- und mehrkernigen Phenolen, insbesondere Bisphenolen, sowie Novolaken ableiten, umgesetzt. Eine umfangreiche Aufzählung dieser Di- oder Polyphenole findet sich in dem Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" von A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlin, 1958, Kapitel IV, und Lee, Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Chapter 2.

Es können auch Mischungen von zwei und mehreren der Epoxidharze untereinander verwendet werden. Bevorzugt werden Glycidylverbindungen auf Basis von Bisphenol-A (4,4-Dihydroxydiphenylpropan-2,2) mit Epoxidwerten von 0,4 bis 0,55 eingesetzt.

Die beispielsweise genannten Glycidylverbindungen können sowohl für die härtbaren Kombinationen, als auch zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendeten Härtungsmittel-Epoxid-Addukte verwendet werden.

Härtungsmittel und Glycidylverbindungen werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in etwa äquivalenten Mengen, d. h. bezogen auf aktive Aminwasserstoffatome und reaktive Epoxidgruppen eingesetzt. Es ist aber auch möglich, Härtungsmittel oder Glycidylkomponente im Über- bzw. Unterschuß zu verwenden. Die jeweiligen Mengen richten sich nach den gewünschten Endeigenschaften des Reaktionsproduktes. Übliche katalytische oder reaktive Härter für Epoxidharze können in dem erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden.

In der Regel wird man dabei so verfahren, daß man die erfindungsgemäßen Härter und die üblichen Härter in dem gewünschten Verhältnis getrennt oder als Mischung der Epoxidverbindung zusetzt.

Bei der Mitverwendung von üblichen Mannichbasen als Co-Härter kann man aber auch bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Härters das Verhältnis der an der Reaktion beteiligten Komponenten zu wählen, daß in der Reaktionsmischung neben dem erfindungsgemäßen Härter noch die Komponente vorliegt, die als Co-Härter fungieren soll.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Härtungsmittel liegt in ihrem ausgezeichneten Härtungsverhalten bei Temperaturen um etwa 5 °C und hohen relativen Luftfeuchtheitswerten bei ca. 95 %. Dies schließt eine Verwendung bei Raum- oder erhöhten Temperaturen, allein oder unter Mitverwendung auf diesem Gebiet gebräuchlicher Härter, insbesondere der Amin- oder Aminoamidhärter, nicht aus.

Je nach Anwendungsgebiet und Verwendungszweck können in den erfindungsgemäßen Epoxidharz/Härtungsmittel-Mischungen anorganische und/oder organische Zusätze wie feinteilige Sande, Talk, Kieselsäure, Tonerde, Metalle oder Metallverbindungen in Span- und Pulverform, thixotropierende Mittel, faserartige Stoffe wie z. B. Asbest und Glasstapelfasern, Pigmente, flammverzögernde Stoffe, Lösungsmittel, Farbstoffe, Weichmacher, Bitumen, Mineralöle, zugesetzt werden.

Die in der nachfolgenden Tabelle als Maß für die Verarbeitungszeit angegebene Topfzeit wird folgendermaßen gemessen:

Bisphenol-A-Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 190 und Härter werden getrennt auf 23 °C temperiert und dann in stöchiometrischer Menge gemischt. Von 110 g dieser Mischung wird die offene Zeit bestimmt.

## Vergleichstabelle

	Phenolgehalt %	Topfzeit Min.	Härte nach Buchholz nach 1 Tag bei 5°/95 % rel. Feuchte
erfindungsgem.			
Beispiel 1	0	30	ca. 30
Vergleich A	5	27	nicht meßbar
Beispiel 4'	< 1	35	ca. 30
Vergleich B	19	22	nicht meßbar
Beispiel 10	3	32	ca. 30
Vergleich C	19	17	50

Vergleich A hergestellt aus 1 Mol Phenol, 3 Mol EDA und  
3 Mol Formaldehyd

Vergleich B hergestellt aus 1 Mol Phenol, 2 Mol EDA und  
2 Mol Formaldehyd

Vergleich C hergestellt aus 1 Mol Phenol, 1 Mol Dipropylentriamin  
und 1 Mol Formaldehyd.

Beispiel 1

398 g (1,5 Mol) Tris-dimethylaminomethylphenol (im folgenden DMP 30 abgekürzt) und 270 g (4,5 Mol) Äthylendiamin werden 120 °C erhitzt. Siedendes Äthylendiamin wird durch einen auf 50 °C erhitzten Fraktionieraufsatz kondensiert, Dimethylamin wird in einer Kältefalle ausgefroren. Nachdem 196 g (97 % d. Th.) Dimethylamin abgespalten sind (nach 5 Stunden), wird abgebrochen. Der Rückstand hat folgende Analysendaten: Aminzahl 990, Viskosität bei 25 °C: 30 Pa.s.

Beispiel 2

87 g (0,33 Mol) DMP 30 und 204 g (1 Mol) Bis(Aminopropoxy)butan werden 2 Stunden auf 140 °C bis 180 °C erhitzt. Nach Abspaltung von 43 g (96 % d. Th.) Dimethylamin liegt ein Produkt mit einer Aminzahl von 440, einer Viskosität bei 25 °C von 3,5 Pa.s vor.

Beispiel 3

265 g (1 Mol) DMP 30 und 387 g (3 Mol) N-Aminoäthylpiperazin werden 2 Stunden auf 130 °C bis 160 °C erhitzt. Nach Abspaltung von 135 g (100 % d. Th.) Dimethylamin erhält man bei Raumtemperatur hochviskoses Produkt mit der Aminzahl 645.

Beispiel 4

528 g (2,5 Mol) Bis-(dimethylaminomethyl)phenol werden mit 480 g (8,0 Mol) Äthylendiamin auf maximal 130 °C erhitzt. Es werden 336 g Destillat aufgefangen. Anschließend zieht man bei 70 °/3 mm überschüssiges Äthylendiamin ab. Es verbleibt ein Produkt mit der Aminzahl 780 und einer Viskosität von 8,7 Pa.s bei 25 °C.

Beispiel 5

105 g (0,5 Mol) Bis(dimethylaminomethyl)phenol werden mit 131 g (1 Mol) Dipropylendiamin innerhalb 2 Stunden bis auf 180 °C erhitzt. In einer nachgeschalteten Kühlfalle fängt man 44 g (98 % d. Th.) Dimethylamin auf. Das erhaltene Produkt hat eine Aminzahl von 865 und eine Viskosität von 3,3 Pa.s bei 25 °C.

Beispiel 6

136 g (1 Mol) Xylylendiamin und 105 g (0,5 Mol) Bis(dimethylaminomethyl)phenol werden 1 Stunden auf 155 °C erhitzt, bis sich 44 g (98 % d. Th.) Dimethylamin abgespalten haben. Das resultierende Produkt hat eine Aminzahl von 560 und eine Viskosität von 160 Pa.s bei 25 °C.

Beispiel 7

137 g eines Gemisches aus Aminopropyläthylendiamin und Bis(aminopropyl)äthylendiamin werden entsprechend den vorangegangenen Beispielen mit 105 g Bis(dimethylaminomethyl)phenol umgesetzt, bis 41 g (91 % d. Th.) Dimethylamin freigesetzt sind. Das Produkt hat eine Aminzahl von 940 und eine Viskosität von 3,8 Pa.s bei 25 °C.

Beispiel 8

174 g (1,5 Mol) Hexamethylendiamin und 212 g (1 Mol) Bis(dimethylaminomethyl)phenol werden 40 Minuten auf 140 - 160 °C erhitzt. Nachdem 67 g (75 % d. Th.) abgespalten sind, wird die Reaktion abgebrochen. Das resultierende Produkt hat eine Viskosität von 3,0 Pa.s bei 25 °C und eine Aminzahl von 615.



Beispiel 9

306 g (1,5 Mol) 1,4-Bis(Aminopropoxyl)butan und 265 g (1 Mol) DMP 30 werden solange bei 170 °C umgesetzt (45 Minuten), bis 67 g (50 % d. Th.) Dimethylamin abgespalten sind. Das nach Unterbrechung der Reaktion erhältliche Produkt hat eine Aminzahl von 460 und eine Viskosität von 2,7 Pa.s bei 25 °C.

Beispiel 10

180 g eines äquimolekularen Gemisches aus Dimethylaminomethylphenols und Bis(dimethylaminomethyl)phenol werden mit 197 g (1,5 Mol) Dipropyldiamin auf maximal 130°C erhitzt. Nach 2 Stunden haben sich 67 g (100 % d. Th.) Dimethylamin abgespalten. Das resultierende Produkt hat ein Aminzahl von 811 und eine Viskosität von 1,5 Pa.s bei 25 °C.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 59/02

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 05 853 A 1

11

# Offenlegungsschrift 28 05 853

21

Aktenzeichen:

P 28 05 853.9

22

Anmeldetag:

11. 2. 78

43

Offenlegungstag:

16. 8. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten

70

Anmelder:

Schering AG, 1000 Berlin und 4619 Bergkamen

72

Erfinder:

Goeke, Ulrich, 4670 Lünen; Richter, Michael, Dr., 4750 Unna

DE 28 05 853 A 1

Patentansprüche

- ① Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten unter Formgebung durch Umsetzen von Epoxidverbindungen, die im Molekül im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe aufweisen, mit Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen, gegebenenfalls unter Mitverwendung üblicher Lösungsmittel, Pigmente, Füll-, Hilfs- und Modifizierungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen Substitutionsprodukte verwendet werden, die hergestellt werden durch Umsetzung von
- A) Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen und
- B) Mannichbasen, hergestellt durch Umsetzung von
- b 1) Formaldehyd und
- b 2) Mono- und/oder Polyphenolen und
- b 3) sekundären Aminen.
- unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundärem Amin.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminoamidverbindungen und/oder Aminoimidazolinverbindungen und/oder imidazolingruppenhaltigen Aminoamidverbindungen gemäß A Kondensationsprodukte sind aus
- a 1) Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder
- a 2) Polymerisationsprodukten ungesättigter höherer Fettsäure mit 16 - 22 Kohlenstoffatomen und/oder

- a 3) Copolymerisaten ungesättigter Fettsäuren mit 16 - 22 Kohlenstoffatomen mit aromatischen Vinylverbindungen und/oder
- a 4) Addukten aus ungesättigten Fettsäuren mit ungesättigten niederen Mono- und Dicarbonsäuren und/oder
- a 5) Säuren, die durch Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren mit CO und Wasser hergestellt werden und/oder
- a 6) epoxidierten ungesättigten höheren Fettsäuren und/oder
- a 7) aliphatischen, hydroaromatischen, araliphatischen und aromatischen Di- und Polycarbonsäuren mit 6 - 36 Kohlenstoffatomen und/oder
- a 8) Säuren, die durch Addition von Phenolen an ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren hergestellt werden und/oder
- a 9) Aminosäuren bzw. Lactamen

mit Polyaminen wie

- aa 1) Polyäthylendipolyaminen und/oder
- aa 2) Polypropylenpolyaminen und/oder
- aa 3) aliphatischen Polyaminen und/oder
- aa 4) cycloaliphatischen Polyaminen und/oder
- aa 5) heterocyclischen Polyaminen und/oder
- aa 6) Polyätheraminen

im Verhältnis von Aminogruppen zu Carboxylgruppen von  $> 1$ .

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mannichbasen B) Kondensationsprodukte sind aus

- b 1) Formaldehyd und
- b 2) Phenol oder 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan-2,2 und
- b 3) Dimethylamin

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte aus A) und B) noch mindestens eine tertiäre Amingruppe enthalten.
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln übliche aminische Härtungsmittel mitverwendet werden.
6. Härtungsmittel für das Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, bestehend aus Umsetzungsprodukten aus A) und B) unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundären Aminen.
7. Härtungsmittel gemäß Anspruch 5, wobei A) die im Anspruch 2 und B) die im Anspruch 3 angegebenen näheren Bedeutungen haben.
8. Härtungsmittel gemäß den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte aus A) und B) noch mindestens eine tertiäre Amingruppe enthalten.
9. Härtungsmittel gemäß Anspruch 5, bestehend aus Mischungen aus Härtungsmitteln gemäß den Ansprüchen 6 bis 8 und üblichen aminischen Härtungsmitteln.

Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten unter Mitverwendung von modifizierten beschleunigten Aminoamiden, Aminoimidazolinen und imidazolinhaltigen Aminoamiden.

Kondensationsprodukte von monomeren oder polymeren Carbonsäuren mit Alkylenpolyaminen in einem Äquivalenzverhältnis Amin- zu Carboxylgruppe  $> 1$  werden seit langem als Härter für Epoxidharze eingesetzt.

Die Vorteile dieser Produkte liegen darin, daß die mit Epoxidharzen erhaltenen Filme hartelastisch sind, daß das Mischungsverhältnis mit Epoxidharzen unkritisch ist und daß sie weniger toxisch und weniger flüchtig sind als ebenfalls eingesetzte Amine.

Ein gewisser Nachteil von Aminoamidhärtern liegt darin, daß sie bei Aushärtung unter hoher Luftfeuchte klebrige Oberflächen und trübe Filme bilden und bei tiefen Temperaturen ( $< 10^{\circ}\text{C}$ ) nur eine unvollständige Aushärtung erfolgt.

Eine Überwindung der Feuchtigkeitsempfindlichkeit ist durch den Einsatz der sogenannten Aminoamidaddukte möglich (DE-AS 1 520 918). Eine verbesserte Härtungsgeschwindigkeit bei Temperaturen  $< 10^{\circ}\text{C}$  ist auch mit den Aminoamidaddukten noch erwünscht.

Es sind zahlreiche Versuche unternommen worden, um ausreichende Tieftemperaturhärtung durch Zusätze von externen Beschleunigern zu erreichen.

Eingesetzt wurden beispielsweise tertiäre Amine, Phenole (Bisphenol A, Nonylphenol, Resorcin), Toluolsulfonsäure-ester,

Triphenylphosphit, wobei tertiäre Amingruppen enthaltende Phenole (z. B. Tris-dimethylaminomethyl-phenol) bevorzugt werden.

Nachteilig an der externen Beschleunigung ist, daß sie zur Versprödung des Duromeren führt und eine starke Verkürzung der Verarbeitungszeit bewirkt. Außerdem war die Aushärtung von dünnen Schichten bei 5 °C/95 % Luftfeuchte mit derartigen Systemen hinsichtlich klebfreier Oberflächen nicht befriedigend.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile zu überwinden und ein Mittel zu finden, welches die klebfreie Aushärtung von Glycidylverbindungen mit Aminoamidhärtern bei tiefen Temperaturen und hohen Luftfeuchten, beispielsweise ca. 5 °C/95 % Luftfeuchte, aber auch bei Temperaturen um den Gefrierpunkt oder darunter ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten das durch die Ansprüche gekennzeichnete Verfahren und die erfindungsgemäßen Härtungsmittel anwendet. Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel sind Umsetzungsprodukte aus Mannichbasen und Aminoamiden unter Aminaustausch und Abspaltung von sekundärem Amin.

Als Aminoamide, Aminoimidazoline und imidazolingruppenhaltige Aminoamide sind die als Härtungsmittel für Epoxidverbindungen zum Stand der Technik gehörenden Verbindungen, wie sie beispielsweise aus den deutschen Patentschriften 972 757, 1 074 856, den deutschen Auslegeschriften 1 041 246, 1 089 544, 1 106 495, 1 295 869, 1250 918. den britischen Patentschriften 803 517, 810 348, 873 224, 865 656, 956 709, der belgischen Patentschrift 593 299, der französischen Patentschrift 1 264 244, sowie den US-Patentschriften 2 705 223, 2 712 001, 2 881 194, 2 966 478, 3 002 941, 3 062 773 und 3 188 566 bekannt sind, geeignet.



Als vorteilhaft für die erfindungsgemäße Verwendung haben sich Aminoamide, Aminoimidazoline und imidazolingruppenhaltige Aminoamide erwiesen, welche hergestellt werden durch Umsetzung von

- a 1) Monocarbonsäuren, wie gradkettigen oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 2 - 4 und 16 - 22, bevorzugt mit 18 C-Atomen, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure sowie insbesondere die natürlichen Fettsäuren wie Stearin-, Öl-, Linol-, Linolen-, Tallölfettsäure oder
- a 2) die durch Polymerisation von ungesättigten natürlichen und synthetischen einbasischen aliphatischen Fettsäuren mit 16 - 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 18 Kohlenstoffatomen, nach bekannten Methoden erhältlichen sogenannten dimeren Fettsäuren (vergl. z. B. DE-OS 1 443 938, DE-OS 1 443 968, DE-PS 2 118 702 und DE-AS 1 280 852). Typische im Handel erhältliche polymerisierte Fettsäuren haben etwa folgende Zusammensetzung:

monomere Säuren	5 - 15 Gew.-%
dimere Säuren	60 - 80 Gew.-%
trimere und höherfunktionelle Säuren	10 - 35 Gew.-%

Es können jedoch auch Fettsäuren verwendet werden, deren trimerer und höherfunktioneller Gehalt oder deren Dimeranteil durch geeignete Destillationsverfahren angereichert worden ist oder Fettsäuren, die nach bekannten Verfahren hydriert worden sind oder

- a 3) aus ungesättigten höheren Fettsäuren mit 16 - 22-  
insbesondere 18 Kohlenstoffatomen oder  
deren Ester mit aromatischen Vinylverbindungen durch  
Copolymerisation erhaltenen Carbonsäuren (z. B. GB-PS  
803 517) oder
- a 4) Addukten aus ungesättigten höheren Fett-  
säuren oder Fettsäureestern mit ungesättigten niederen  
Mono- oder Dicarbonsäuren bzw. -anhydriden wie Fumarsäure  
Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure  
(z. B. DE-AS 1 295 829, DE-AS 1 4220 761, DE-AS 1 272 918)  
oder
- a 5) Säuren, die durch Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren,  
Kohlenmonoxyd und Wasser hergestellt werden (z. B. Reppe  
und Kroper, Ann., 582, S. 63 - 65 (1953), DE-PS 1 006 849)  
oder
- a 6) epoxidierten ungesättigten höheren Fettsäuren  
(z. B. DE-AS 1 041 246) oder
- a 7) aliphatischen, hydroaromatischen, araliphatischen und aroma-  
tischen Di- und Polycarbonsäuren mit 6 bis 36 Kohlenstoff-  
atomen, insbesondere 6 bis 14 C-Atomen, wie die homologe  
Reihe der gesättigten Dicarbonsäuren, insbesondere Adipin-  
säure, Azelainsäure, Sebazinsäure sowie Decamethylen-  
dicarbonsäure und Brassylsäure oder Trimethyladipinsäure  
(DE-OS 1 745 452) oder die in der USA-PS 3 993 661  
beschriebene C<sub>36</sub>-Dicarbonsäure oder als hydroaromatische  
Dicarbonsäuren : 1,4-Cyclohexandicarbonsäure  
  
oder als araliphatische Dicarbonsäuren, Phenylendiessig-  
säure  
  
oder als aromatische Dicarbonsäuren, Terephthalsäure,  
Isophthalsäure, oder

a 8) Säuren, hergestellt durch Addition von Phenol bzw. dessen Substitutionsprodukten an ungesättigte Monocarbonsäuren (z. B. DE-OS 1 543 754) wie Hydroxyphenylstearinsäure oder 2,2-Bis-(hydroxyphenyl)-valeriansäure oder Additionsprodukte von Phenol an Polycarbonsäuren, wie dimere Fettsäure (z. B. US-PS 3 468 920) oder

a 9) Aminosäuren bzw. Lactamen wie  $\epsilon$ -Aminocapronsäure oder Laurinlaktam (z. B. DE-AS 1 694 958)

mit Polyaminen im Verhältnis von Amingruppen : Carboxylgruppen von  $> 1$ .

Im allgemeinen werden die Säuren der obengenannten Gruppen für sich für die Kondensation mit den Polyaminen eingesetzt, man kann aber auch Mischungen verwenden. Eine besondere Bedeutung in der Technik haben die Polyaminoamide und Polyaminoimidazoline der unter a 1) und a 2) genannten monomeren bzw. polymeren Fettsäuren erlangt, die daher erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäß verwendete Aminkomponenten werden Polyamine wie

aa 1) Polyäthylenpolyamine, wie Diäthylentriamin, Triäthylen-tetramin, Tetraäthylenpentamin (z. B. DE-OS 1 543 754) oder

aa 2) Polypropylenpolyamin, sowie die durch Cyanäthylierung von Polyaminen, insbesondere des Äthylendiamins und anschließende Hydrierung erhaltenen Polyamine (Firmenprospekt der BASF AG, 1976) oder

2805853

- aa 3) aliphatische Polyamine, wie Diaminoäthan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminohexan, 3,3,5(3,5,5)-Trimethyl-1,6-diaminohexan, oder
- aa 4) cycloaliphatische Polyamine, wie 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin), 1,4-Diaminocyclohexan (z. B. DE-AS 1 694 958) oder
- aa 5) heterocyclische Polyamine wie N-Aminoäthyl-piperazin oder
- aa 6) Polyätheramine, hergestellt durch Cyanäthylierung von Alkanolen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen und anschließende Hydrierung, wie 1,12-Diamino-4,8-dioxadodecan
- oder

Mischungen von zwei oder mehreren der unter aa 1) bis aa 6) genannten Amine eingesetzt. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die unter aa 1) und aa 2) genannten Polyamine eingesetzt.

Als erfindungsgemäß mitzuverwendende Aminoamide bzw. imidazolingupeppenhaltigen Aminoamide sind deren Addukte mit Glycidylverbindungen, wie sie beispielsweise aus der DE-AS 1 494 524, der DE-AS 1 520 918 sowie der US-PS 2 970 971 bekannt sind, ebenfalls geeignet.

Als Mannichbasen im Sinne der vorstehenden Erfindung sind Umsetzungsprodukte aus Phenolen, Formaldehyd und sekundären Aminen zu verstehen. Als Phenole können eingesetzt werden Monophenole wie Phenol, ortho-, meta-, para-Kresol, die isomeren Xylenole, paratertiär-Butyl-Phenol, para-Nonylphenol,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol sowie Di- und Polyphenole wie Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dioxydiphenyl, 4,4'-Dioxydiphenyläther, 4,4'-Dioxydiphenyl-

909833/0271

sulfon, 4,4'-Dioxydiphenylmethan, Bisphenol A, sowie die als Novolake bezeichneten Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd.

Als sekundäre Amine können eingesetzt werden: Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Piperidin, Pyrolidin, Morphin und Methylpiperazin.

Eine umfassende Aufzählung der einsetzbaren Phenole und Amine findet sich in M. Tramontini, Synthesen 1973, S. 703. Bezüglich Herstellung der Mannichbasen wird ebenfalls auf diese Literaturstelle verweisen.

Die Molmengen Formaldehyd und Amin pro Mol Phenol richten sich nach der Anzahl der substituierbaren Gruppen: Im Phenol sind es 3, im Bisphenol A 4, im para-tertiär-Butyl-Phenol 2.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Mannichbasen sind die Reaktionsprodukte aus Phenol oder Bisphenol A, Formaldehyd und Dimethylamin mit 1 bis 4 tertiären Amingruppen.

Werden als Phenolkomponente Novolake eingesetzt, werden Mannichbasen mit bis zu 10 und mehr tertiären Amingruppen erhalten.

Bei der Umsetzung der Mannichbasen mit Aminoamiden können alle tertiären Amingruppen der Mannichbase ausgetauscht werden. Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Härtungsmittel enthalten jedoch noch mindestens eine tertiäre Amingruppe im Molekül.

Die Aminaustauschreaktion erfolgt, wenn Mannichbase und Aminoamid, gegebenenfalls unter Mitverwendung von inerten Lösungsmitteln, unter Rühren auf Temperaturen von  $> 100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $130^{\circ}$  bis  $180^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden. Das innerhalb von 0,5 bis 3 Stunden freiwerdende sekundäre Amin wird in eine gekühlte Vorlage destilliert. Nach gaschromatischer Analyse ist das abdestillierte Amin so rein, daß es ohne weitere Aufbereitung wieder zur Herstellung der Ausgangsmannichbase eingesetzt werden kann.

Die erfindungsgemäß verwendeten Härter können mit besonderem Vorteil eingesetzt werden, wenn bei tiefen Temperaturen und großer relativer Luftfeuchtigkeit gearbeitet werden muß. Dies ist vor allem bei Außenanwendungen im Beschichtungs- und Bausektor der Fall, wo bei Temperaturen um  $5^{\circ}\text{C}$  bereits mit relativen Luftfeuchtigkeiten um 95 % gerechnet werden muß.

Weitere Anwendungsgebiete, auf denen die erfindungsgemäßen Härter zur Herstellung von Epoxid-Polyaddukten mit Vorteil eingesetzt werden können, liegen im Gießharzsektor, im Klebemittelsektor sowie in der Herstellung von Laminaten.

Ein weiterer Überraschender Vorteil der erfindungsgemäßen Härter besteht darin, daß der unerwünschte Koppelleffekt, der bei der Beschleunigung von Aminoamiden durch Zusatz üblicher tertiärer Amine und Mannichbasen auftritt, nämlich eine Verkürzung der Verarbeitungszeit, in geringerem Maß auftritt. Trotz ihrer guten Aushärtungsgeschwindigkeit bei tiefen

Temperaturen sind die unter Verwendung der erfindungsgemäß verwendeten Härter hergestellten Epoxidharz/Härter-Mischungen länger verarbeitbar als vergleichsweise die entsprechenden physikalischen Mischungen. Als Maß für die Verarbeitbarkeit gilt hier der Tecamwert.

Die mit den erfindungsgemäßen Härtern erzielbare Wirkung, basierend auf deren inneren Beschleunigung, war nicht voraussehbar, da allein durch physikalische Mischungen der einzelnen Komponenten keine Verbesserung in Richtung auf den gefundenen Effekt zu erzielen ist.

Die erfindungsgemäß mitverwendeten Glycidylverbindungen sind handelsübliche Produkte mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül, die sich von ein- und mehrwertigen, ein- und mehrkernigen Phenolen, insbesondere Bisphenolen, sowie Novolaken ableiten. Eine umfangreiche Aufzählung dieser Di- oder Polyphenole findet sich in dem Handbuch "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" von A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlin, 1958, Kapitel IV, und Lee, Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Chapter 2.

Es können auch Mischungen von zwei und mehreren der Epoxidharze untereinander verwendet werden. Bevorzugt werden Glycidylverbindungen auf Basis von Bisphenol A (4,4-Dihydroxy-diphenylpropan-2,2) mit Epoxidwerten von 0,4 bis 0,55 eingesetzt.

Es können auch Mischungen der Glycidylverbindungen mit sogenannten reaktiven Verdünnern, wie z. B. Monoglycidyläthern von Phenolen, verwendet werden. Diese reaktiven Verdünner dienen in erster Linie zur Viskositätsreduzierung und sollten, da sie die Grundeigenschaften des Duromern ungünstig beeinflussen, nur in geringen Mengen mitverwendet werden.

2805853

Die beispielsweise genannten Glycidylverbindungen können sowohl für die härtbaren Kombinationen, als auch zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendeten Härtungsmittel-Epoxid-Addukte verwendet werden.

Härtungsmittel und Glycidylverbindungen werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in etwa äquivalenten Mengen, d. h. bezogen auf aktive Aminwasserstoffatome und reaktive Epoxidgruppen eingesetzt. Es ist aber auch möglich, Härtungsmittel oder Glycidylkomponente im Über- bzw. Unterschuß zu verwenden. Die jeweiligen Mengen richten sich nach den gewünschten Endeigenschaften des Reaktionsproduktes. Übliche katalytische oder reaktive, Härter für Epoxidharze können in dem erfindungsgemäßen Verfahren mitverwendet werden.

In der Regel wird man dabei so verfahren, daß man die erfindungsgemäßen Härter und die üblichen Härter in dem gewünschten Verhältnis getrennt oder als Mischung der Epoxidverbindung zusetzt.

Man kann aber auch bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Härters das Verhältnis der an der Reaktion beteiligten Komponenten zu wählen, daß in der Reaktionsmischung neben dem erfindungsgemäßen Härter noch die Komponente vorliegt, die als Co-Härter fungieren soll.

Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Härtungsmittel liegt in ihrem ausgezeichneten Härtungsverhalten bei Temperaturen um etwa 5 °C und hohen relativen Luftfeuchtigkeitswerten bei ca. 95 %. Dies schließt eine Verwendung bei Raum- oder erhöhten Temperaturen, allein oder unter Mitverwendung auf diesem Gebiet gebräuchlicher Härter, insbesondere der Amin- oder Aminoamidhärter, nicht aus.

909833/0271



Je nach Anwendungsgebiet und Verwendungszweck können in den erfindungsgemäßen Epoxidharz/Härtungsmittel-Mischungen anorganische und/oder organische Zusätze wie feinteilige Sande, Talk, Kieselsäure, Tonerde, Metalle oder Metallverbindungen in Span- und Pulverform, thixotropierende Mittel, faserartige Stoffe wie z. B. Asbest und Glasstapelfasern, Pigmente, flammverzögernde Stoffe, Lösungsmittel, Farbstoffe, Weichmacher, Bitumen, Mineralöle, zugesetzt werden.

Der in den nachfolgenden Beispielen als Maß für die Verarbeitungszeit angegebene Tecamwert wird folgendermaßen gemessen: Eine Glycidylverbindung auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 190 und der erfindungsgemäß verwendete Härter werden gesondert auf 23 °C temperiert und dann in stöchiometrischen Mengen gemischt. Von 250 g dieser Mischung wird bei 23 °C die offene Zeit nach Tecam bestimmt.

Beispiel 1

400 g eines auf Basis monomerer Fettsäure und Triäthylentetramin hergestellten imidazolinhaltigen Aminoamids mit der Aminzahl 375 werden mit 265 g (1 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol auf 145 °C erhitzt. Nach 90 Minuten haben sich 45 g (1 Mol) Dimethylamin abgespalten. Die Reaktion wird abgebrochen. Es resultiert ein Produkt mit folgenden Kennzahlen:

Aminzahl	323
Visk. 25 °C	8,1 Pa . s

Beispiel 2

240 g Aminoamid wie in Beispiel 1 mit der Aminzahl 375 werden mit 80 g (0,3 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol auf ca. 145 °C erhitzt. Nachdem sich 27 g (0,6 Mol) Dimethylamin abgespalten haben (ca. 40 Min.), wird die Reaktion abgebrochen. Das resultierende Produkt hat folgende Kenndaten:

Aminzahl	344
Visk. 25 °C	11,2 Pa . s

Beispiel 3

240 g Aminoamid wie in Beispiel 1 werden mit 53 g (0,2 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol umgesetzt. Nach 2 Stunden haben sich 27 g (0,6 Mol) Dimethylamin abgespalten. Das resultierende Produkt hat folgende Kennzahlen:

Aminzahl	385
Visk. 25 °C	22,9 Pa . s.

Beispiel 4

200 g eines auf Basis dimerer Fettsäure und Triäthylentetramin hergestellten Aminoamids mit der Aminzahl 385 werden mit 37 g (0,14 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol auf 140 °C ernetzt. Nach 20 Minuten (abgespaltene Menge Dimethylamin 10 g (0,22 Mol) wird die Reaktion abgebrochen. Das resultierende Produkt hat die Kenndaten:

Aminzahl	372
Visk. 75 °C	14,4 Pa . s

Beispiel 5

200 g eines auf Basis C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> Monocarbonsäure und Tetraäthylpentamin hergestellten Aminoamids mit der Aminzahl 460 werden ca. 30 Minuten mit 132 g (0,5 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol auf 140 °C erhitzt. Nachdem 23 g (0,5 Mol) Dimethylamin abdestilliert sind, wird die Reaktion abgebrochen. Das resultierende Produkt hat folgende Kenndaten:

Aminzahl	418
Visk. 25 °C	62,4 Pa . s

Beispiel 6

180 g eines handelsüblichen Aminoamids auf Basis styrolisierter Fettsäure mit einer Aminzahl von 425 werden mit 133 g (0,5 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol auf 145 °C erhitzt. Nach 15 Minuten haben sich 23 g (0,5 Mol) Dimethylamin abgespalten. Die Reaktion wird abgebrochen. Das resultierende

Produkt hat die Analysenwerte:

Aminzahl	429
Visk. 25 °C	99,4 Pa . s

Beispiel 7

Es wurden 138 g eines Aminoamids aus  $\alpha$ -Aminocaprinsäure und Trimethylhexamethylen-diamin mit einer Aminzahl von 363 und einer Viskosität von 1,55 Pa . s/25 °C umgesetzt mit 26,5 g (0,1 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol. Bei 140 °C spalten sich innerhalb von ca. 20 Minuten 4,5 g (0,1 Mol) Dimethylamin ab. Die Reaktion wird abgebrochen. Das resultierende Produkt hat die Analysenwerte:

Aminzahl	371
Visk. 25 °C	11,6 Pa . s

Beispiel 8

66 g (0,52 Mol) 2-Methyl-3-aminoäthylimidazolin wurden mit 92 g (0,35 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol auf 140 °C erwärmt. Innerhalb von 15 Minuten spalten sich 15,6 g (0,235 Mol) Dimethylamin ab. Nach dem Abkühlen erhält man ein mittellviskoses Harz.

Aminzahl	618
Visk. 75 °	1,1 Pa . s

Beispiel 9

40 g eines Aminoamids auf Basis monomerer Fettsäure und Tri-äthylentetramin mit einer Aminzahl von 375 werden mit 46 g (0,1 Mol) Tetra-(dimethylaminomethyl) Bisphenol A auf 150 °C erhitzt. Innerhalb von 20 Minuten werden 4,5 g (0,1 Mol) Dimethylamin abgespalten. Das resultierende Produkt hat die Analysenwerte

Aminzahl	375
Visk. 75 °C	14,9 Pa . s

Beispiel 10

200 g des Aminoamids wie Beispiel 9 werden mit 167 (0,5 Mol) Bis-(dimethylaminomethyl)-nonylphenol bei 150 - 170 °C umgesetzt. Nach 1 Stunde haben sich 19 g (0,42 Mol) Dimethylamin abgespalten. Die Reaktion wird beendet. Das resultierende Produkt hat die Analysenwerte:

Aminzahl	263
Visk. 25 °C	4,1 Pa . s

Beispiel 11

220 g eines Aminoamids auf Basis C<sub>18</sub>-Monocarbonsäure, Tetra-äthylenpentamin und eines Polypropylenpolyamingemisches mit einer Aminzahl von 370 werden mit 132 g (0,5 Mol) Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol solange erhitzt, bis sich 24 g (0,53 Mol) Dimethylamin abgespalten haben. Nach dem Abkühlen erhält man ein Produkt mit der

Aminzahl	397
Visk. 25 °C	33,8 Pa . s

Beispiel 12

Es wurde ein Aminoamid aus einer durch Addition von Acrylsäure an ungesättigte Fettsäure erhaltenen Dicarbonsäure mit der Säurezahl von 290 und Triäthylentetramin hergestellt, das eine Aminzahl von 520 hat. 160 g dieses Aminoamids und 36 g (0,13 Mol) Tri-(dimethylaminomethyl)-phenol werden auf ca. 140 °C erhitzt. Im Verlauf von 30 Minuten spalten sich 6 g (0,13 Mol) Dimethylamin ab. Das Produkt weist die folgenden Werte auf:

Aminzahl	500
Visk. 25 °C	480 Pa . s

Beispiel 13

186 g Produkt gemäß Beispiel 1 werden mit 14 g Phenylglycidyläther zu einem Aminoamidaddukt umgesetzt.

Aminzahl	360
Visk. 25 °C	12,9 Pa . s

Beispiel 14

186 g Produkt gemäß Beispiel 1 werden mit 17 g Dianharz auf Bisphenol A-Basis mit einem Epoxid-Äquivalent-Gewicht von 190 zu einem Addukt umgesetzt.

Aminzahl	350
Visk.	94,3 Pa . s

Beispiel 15

Durch Mischung von 42,5 Gewichtsteilen des Produkts gemäß Beispiel 1, 42,5 Gewichtsteilen Aminoamid aus dimerisierter Fettsäure und Triäthylentetramin mit der Aminzahl 390 und 15 Gewichtsteilen Benzylalkohol (Verdünner) erhält man einen Härter mit der Aminzahl 300 und der Viskosität 3,4 Pa . s/252.

100 g dieses Härters werden mit 100 g Epoxidwert vom Epoxidäquivalentgewicht 190 gemischt und als dünner Film aufgetragen.

Es ergibt sich folgendes Eigenschaftsbild bei Härtung bei

Raumtemperatur  
-----

Verlauf	gut
Klebrigkeit nach 1 Tag	klebfrei
Aussehen	Glanz
Buchholzhärte nach 1 Tag	100
Buchholzhärte nach 7 Tagen	100
Erichsentiefung nach 7 Tagen	7

einer Temperatur von 5 °C  
-----

Buchholzhärte nach 1 Tag	35
Buchholzhärte nach 7 Tagen	83

Der Film ist beständig gegen Wasser, 10%ige Natronlauge, Toluol, unbeständig gegen Methanol, Äthanol und 5%ige Essigsäure.

Tabelle

		Tecam (250 g m. Epoxidharz G) in Min.	Beurteilung des Films nach 1 Tag 5 °C/95 % relative Luftfeuchtigkeit.	Buchholz- härte nach 1 Tag 50/95 %
Erfindungs- gem. Beispiel 1 Vergleichs- beispiel 1	Härter A	127	klebfrei, wenig Struktur	62
	" A + 35 % Härter B	360	flüssig, nicht verlaufen	nicht meßbar
	" A + 35 % " C	127	stark klebrig, schlechter Verlauf	42
	" A + 35 % " "	47	flüssig	nicht meßbar
	" A + 35 % Phenol	25	sehr stark klebrig	33
Erfindungs- gem. Beispiel 4 Vergleichs- beispiel 1	Härter D	(nicht meßbar zu hohe Visko- sität) 120	klebfrei, leicht trübe	30
	" D + 15 % Härter B		flüssig	nicht meßbar
			stark klebrig, milchig	nicht meßbar
Erfindungs- gem. Beispiel 5 Vergleichs- beispiel 1	Härter E	95	klebfrei, sehr guter Verlauf	67
	" E + 38 % Härter B	210	flüssig, nicht verlaufen	nicht meßbar
	" E + 38 % " C	120	klebrig, Struktur	59
	" E + 38 % " "	43	sehr stark klebrig, Struktur	30
	" E + 38 % Phenol	32	sehr stark klebrig	nicht meßbar



Tabelle (Fortsetzung)

	Tecam (250 g m. Epoxidharz in Min.	Beurteilung des Films nach 1 Tag 5 °C/95 % relative Luftfeuchtigk.	Buchholz- härte nach 1 Tag, 5 °C/95%
Erfindungs- gem. Beispiel 6	53	klebfrei, Hochglanz, guter Verlauf	100
Vergleichs- beispiel 1	120	flüssig	nicht meßbar
" 2	56	schwach klebrig, starke Struktur	55
" 3	29	stark klebrig, Struktur, trübe	38
" 4	16	sehr stark klebrig	33
Erfindungs- gem. Beispiel 11	67	klebfrei, Glanz	62
Vergleichs- beispiel 1	120	flüssig	nicht meßbar
" 2	62	klebfrei, trübe, Struktur	50
" 3	28	stark klebrig, trübe, Struktur	34
" 4	18	sehr stark klebrig, Hochglanz	nicht meßbar

909833/0271

Imidazolringgruppen enthaltendes Aminoamid auf Basis dimerer Fettsäure und Triäthylen-

A -

tetramin mit der Aminzahl 375

B -

Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol

C -

Härter auf Basis einer Mannichbase aus Phenol u. Trimethylhexamethylen-diamin

D -

Imidazolringgruppen enthaltendes Aminoamid auf Basis dimerer Fettsäure u. Triäthylentetramin mit der Aminzahl 385

E -

Aminoamid auf Basis einer C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> Monocarbonsäure und Tetradäthylenpentamin

F -

Aminoamid auf Basis styrolisierter Fettsäure mit einer Aminzahl von 425

G -

Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 190

2805853

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**